

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/42158 A1

(51) 国際特許分類: C03C 27/12, C08K
3/22, 5/00, 5/10, C08J 3/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08819

(22) 国際出願日: 2000年12月13日 (13.12.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/353626
1999年12月13日 (13.12.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP). 富士チタン工業株式会社 (FUJI TITANIUM INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-6591 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河本善実

(KAWAMOTO, Yoshimi) [JP/JP]. 大迫史憲 (OSAKO, Fuminori) [JP/JP]. 岡田 均 (OKADA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒651-1503 兵庫県神戸市北区道場町生野96番地の1 富士チタン工業株式会社 神戸研究所内 Hyogo (JP). 永井久仁子 (NAGAI, Kuniko) [JP/JP]; 〒243-0301 神奈川県愛甲郡愛川町角田字小沢上原426番1 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 泉名謙治. 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DISPERSION COMPOSITION OF FINE INORGANIC PARTICLES, COMPOSITION FOR INTERLAYER FOR LAMINATED GLASS, INTERLAYER, AND LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: 無機系微粒子分散液組成物、合せガラスの中間膜用組成物、中間膜および合せガラス

(57) Abstract: A dispersion composition which comprises 100 parts by weight of fine inorganic particles, 1 to 50 parts by weight of a hydroxylated fatty acid ester, and a plasticizer. When the composition is incorporated into various molding resins, resin moldings which have excellent transparency and in which the fine inorganic particles are evenly dispersed are obtained because the fine inorganic particles are evenly dispersed in the composition. Also provided are: a composition for forming a low-haze interlayer for laminated glasses for vehicles; an interlayer for laminated glasses, and a laminated glass.

(57) 要約:

無機系微粒子100質量部と、水酸基を有する脂肪酸のエステル1～50質量部と、可塑剤を含み、無機系微粒子が均一に分散しているため、各種樹脂成形体に配合して、無機系微粒子が均一に分散した透明性に優れる樹脂成形体が得られる無機系微粒子分散液組成物、およびヘイズ値が小さい車両用合せガラス中間膜に用いられる合せガラスの中間膜用組成物、ならびに合せガラス用中間膜および合せガラス。

WO 01/42158 A1

1

明 細 書

無機系微粒子分散液組成物、合せガラスの中間膜用組成物、中間膜および合せガラス

技術分野

本発明は、無機系微粒子を含む微粒子分散液組成物、この液組成物を含む合せガラス中間膜用組成物、合せガラス用中間膜、および合せガラスに関する。

背景技術

各種の微粒子を塗料、インキ化する等により基板上に塗布し膜を形成することにより、または各種の微粒子をフィルム、シート等の各種成形体中に分散させることにより、その微粒子の有する特有の性質を利用して、各種の有用な機能を発揮する物品が開発されている。例えば、スズ含有酸化インジウム（以下、「ITO」という）は、車両用窓ガラス、建築用ガラスの熱線反射膜、または太陽電池や液晶ディスプレイ等の透明電極、エレクトロルミネツセンスディスプレイやタッチパネル等の透明導電膜などの各種の用途に用いられている。このITOからなる膜は、スパッタリング法、真空蒸着法、塗布法等により形成される。近年、ITO微粒子を用いて、これを塗料として塗布する、または樹脂中に練り込むなどして、ITO膜やITOフィルムを形成する方法が注目されている。これにより、複雑な形状への加工が可能となる。

ところで、車両用窓ガラスや建築用窓ガラスには、断熱、熱線遮蔽等の機能が求められるものがある。特に、車両用窓ガラスにおいては、車内に入射する太陽光の輻射エネルギーを遮蔽し、車内の温度上昇、冷房負荷を抑制することが求められる。そのために、ガラス表面に金属酸化物の透明薄膜からなる熱線反射膜を形成したり、ガラス自身の組成や着色を調整して熱線吸収性能を付与して熱線遮蔽性を改良したガラスが用いられている。しかし、ガラスの表面に金属酸化物等の薄膜を形成すると、ガラスに導電性が生じるため、電波透過性が低減される。したがって、例えば、車両のキーレスエントリーシステム、または将来の高速道

路における自動課金システム等の電波信号による各種システムに対応できないおそれがある。

また、車両の運転席前面の窓ガラス（フロントガラス）に用いられる合せガラスの中間膜に、熱線遮蔽性、電波透過性等の機能を付与すれば、車両用、建築物の窓ガラスとして有用である。そこで、特開平 8-259279 号公報には、2 枚の透明ガラス板の間に配設する中間膜に、粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の、着色、熱線や紫外線の遮断性、電波透過性等を有する機能性超微粒子を分散した合せガラスが提案されている。

一般に、合せガラスの中間膜に微粒子が混入されていると、ヘイズ値を増大させることになる。すなわち、中間膜に無機系微粒子が分配配合された合せガラスは、ヘイズ値が大きくなる傾向にある。そこで、上記公報記載の合せガラスでは、微粒子の粒子径を小さくすることでヘイズ値の増大を防ぐとされている。一方で、仮に粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の無機系微粒子を中間膜に分散配合させようとしても、十分な分散が実現できないと、二次凝集等により中間膜のヘイズ値が増大する。上記公報には、無機系微粒子を中間膜に分散配合させる手段として、中間膜の可塑剤中に無機系微粒子を分散させた後に、中間膜を膜形成することについて記載されている。しかし、このような手段によっても、無機系微粒子を十分に分散させることができない。特に、無機系微粒子の粒子径が大きいものや小さいものが混在している場合には、均一性および分散性に劣るものであった。結果として、これを合せガラスの中間膜に分散させても、熱線遮蔽性能に劣ったり、または粒子径が小さい無機系粒子を均一に分散することができず、ヘイズ値が大きく、透視性に劣り、視認性が要求される車両用合せガラスとしては、不十分なものであった。

発明の開示

本発明の第 1 の目的は、無機系微粒子が均一に分散しているため、各種樹脂成形体に配合して、無機系微粒子が均一に分散した樹脂成形体を得ることができる

無機系微粒子分散液組成物を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、合せガラスの中間膜に無機系微粒子を均一に分散させて、導電性が低く熱線遮蔽性に優れる合せガラスを得ることができる中間膜用組成物およびこれを用いた中間膜、合せガラスを提供することにある。

本発明者らは、無機系微粒子が均一に分散された成形体または塗膜等を得るためには、無機系微粒子が均一に分散した分散液を得ることが有効であることを知見し、無機系微粒子に対して、脂肪酸エステル、特に、水酸基を有する不飽和エステルのエステルを特定の割合で混合することが有効であることを知見した。これにより、特に、無機系微粒子として、合せガラスの中間膜中に分散されるITO微粒子は、従来よりも粒子径が小さい特定の範囲にある粒度分布を有するものが、熱線遮蔽性に優れるとともに、ヘイズ値が小さい中間膜を形成するために有効であることを知見した。そして、その粒度分布を有するITO微粒子が均一に分散した分散液を得るためには、ITO微粒子に対して、水酸基を有する不飽和脂肪酸エステルを特定の割合で混合することが有効であることを知見した。

本発明は、無機系微粒子、水酸基を有する不飽和脂肪酸エステルおよび可塑剤を含む組成物であって、無機系微粒子1.0.0質量部に対して、不飽和脂肪酸エステルを1～50質量部含む無機系微粒子分散液組成物（以下、「本発明の液組成物」という）を提供する。

本発明は、また、前記の微粒子分散液組成物を用いた、合せガラスの中間膜用組成物（以下、「本発明の膜組成物」という）を提供する。

本発明は、さらに、前記の中間膜用組成物と、ポリビニルブチラール系樹脂またはエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂とを含む中間膜用樹脂材料が膜状に形成された合せガラス用中間膜を提供する。

本発明は、さらにまた、複数枚のガラス板が前記の合せガラス用中間膜を介して積層された合せガラスを提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の液組成物または膜組成物において、無機系微粒子は、分散後の液中または膜中で粒子径が40 nm以上の粒子の含有率が10 %以下である粒度分布を有するものが、熱線遮蔽性に優れるとともに、二次凝集を防止し得る粒子径のばらつき度合いであるため、好ましい。また、無機系微粒子は、分散後の液中または膜中で粒子径が100 nm以上の粒子の含有率が20 %以下である粒度分布を有するもの、特に粒子径が70 nm以上の粒子の含有率が20 %以下である粒度分布を有するものが、熱線遮蔽性に優れるとともに、二次凝集を防止し得る粒子径のばらつき度合いであるため、好ましい。さらに、無機系微粒子は、分散後の液中または膜中で粒子径が200 nm以上の粒子の含有率が0.5 %以下である粒度分布を有するものが、特に好ましい。

本発明において、ITO微粒子の粒子径、粒度分布は、動的散乱式粒度分布測定法によって測定された粒子径、粒度分布である。なお、液中または膜中の粒子の粒度分布は、通常は一次粒子径がある値以上の粒子の含有率を指すが、本明細書では次の意味を奏するものとする。すなわち、本発明の液組成物および膜組成物において、無機系微粒子の単一粒子からなる一次粒子の二次凝集による二次粒子は、液中または膜中で一次粒子に遜色なく作用して本発明の効果を奏する程度の粒子径を有する。したがって上記の粒度分布は、二次凝集の有無に拘らず、液中または膜中での無機系微粒子の粒度分布を指す。そして、本発明の液組成物および膜組成物において、一次粒子と二次粒子とを含めて上記粒度分布を有することは好ましい。

本発明の液組成物または膜組成物で用いられる無機系微粒子は、膜、フィルム、シート等の各種成形体中に分散させ、その微粒子の有する特有の性質を利用して、各種の有用な機能を発揮する微粒子であり、用途、物品、要求特性等に応じて適宜選択される。中でも、本発明は、無機系微粒子として、ITO微粒子、アンチモン含有酸化スズ微粒子、スズ含有酸化アルミニウム微粒子、酸化亜鉛微粒子および窒化チタン微粒子から選ばれる少なくとも1種の熱線遮蔽性微粒子を用いる分散液組成物に好適である。

I T O微粒子におけるスズ：インジウムの含有割合は、質量比にて1：99～20：80、好ましくは4：96～15：85である。スズの含有割合をこのような範囲とすることにより、特に優れた熱線遮蔽性が得られる。

本発明において、無機系微粒子は、従来公知のいずれの製造法によって得られるものでよく、特に制限されない。例えば、I T O微粒子は、インジウム化合物またはスズ化合物の水溶液を加水分解させ、生成したコロイド粒子を含有するゾルを濾過洗浄した後、加熱処理する方法；インジウム・スズ混合水酸化物を有機溶媒に分散し共沸脱水した後、仮焼する方法；また反応系中の水分量を有機溶媒量以下として、インジウム塩および錫塩の溶液にアルカリ水溶液を添加し、インジウム水酸化物と錫水酸化物の混合物を生成させ、加熱処理する方法、などのいずれの方法によって製造されたものでもよい。中でも、スズ塩およびインジウム塩の溶液にアルカリ水溶液を添加して得られる酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を加熱処理することにより得られるI T O微粒子が好ましい。この製造法において、加熱処理する際に、予め所定の粒径に解砕処理すると、粗大粒子が減少し、粒子径を均一にできる点で、有効である。

分散剤として用いられる、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルとしては、ポリグリセリン、ソルビタン、ショ糖等と、水酸基を有する不飽和脂肪酸とのエステルが挙げられる。特に、ポリグリセリンのエステルが好ましい。ポリグリセリンは α 位で縮合した直鎖状ポリグリセリン以外に一部 β 位で縮合した分岐状ポリグリセリンおよび環状ポリグリセリンを含有してもよい。

ポリグリセリンのエステルを構成するポリグリセリンは、数平均重合度2～20であればよいが、より好ましくは2～10のものがI T O微粒子の分散性の点で好ましい。

本発明において、水酸基を有する不飽和脂肪酸は、分子内に少なくとも1個の水酸基と、少なくとも一種の二重結合または三重結合を有する鎖式カルボン酸である。この水酸基を有する不飽和脂肪酸として、例えば、リシノール酸、リシノステアロイル酸、リシノエライジン酸等が挙げられる。

この水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルとして用いられるポリグリセリンのエステルとして、例えば、下記のグリセリンエステルの1種または2種以上の混合物が挙げられる。

例えば、ジグリセリンモノリシノレート、ジグリセリンジリシノレート、トリグリセリンモノリシノレート、トリグリセリンジリシノレート、テトラグリセリンモノリシノレート、テトラグリセリンジリシノレート、ヘキサグリセリンモノリシノレート、ヘキサグリセリンジリシノレート、デカグリセリンモノリシノレート、デカグリセリンジリシノレート、ポリグリセリンモノリシノレート、ポリグリセリンジリシノレート、ポリグリセリンポリリシノレートなど、またはこれら以外にも各種の水酸基を有する不飽和脂肪酸とポリグリセリンとのエステル結合体などが挙げられる。

本発明で用いられる水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルの具体例として、味の素社から商品名「アジスパー」として市販されているもの、阪本薬品工業社から商品名「SYグリスター」として市販されているものなどが挙げられる。

本発明の液組成物または膜組成物の必須成分である可塑剤は、用途に応じて適宜選択され、特に限定されない。例えば、一塩基酸エステル、多塩基酸エステル等の有機可塑剤；有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤などが用いられる。

上記一塩基酸エステルとしては、例えば、トリエチレングリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプタン酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、デシル酸等の有機酸との反応によって得られるグリコール系エステルが好ましい。上記以外に、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールと、上記有機酸との反応によって得られるエステルも使用することができる。

上記多塩基酸エステルとしては、例えば、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の有機酸と、炭素数4～8の直鎖状または分岐状アルコールとの反応によって得られるエステルが挙げられる。

また、リン酸系可塑剤としては、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が挙げられる。上記可塑剤の中で、特に、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキソエート、トリエチレングリコール-ジ-カプリレート、トリエチレングリコール-ジ-n-オクトエートの他、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルカルピトールアジペート等が好適に用いられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

本発明の液組成物または膜組成物において、無機系微粒子と水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルとの含有割合は、無機系微粒子100質量部に対して、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステル1～50質量部の割合である。分散性と熱線遮蔽性とを両立させる観点から、無機系微粒子100質量部に対して、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステル5～35質量部の割合が好ましい。

また、本発明の液組成物における可塑剤の含有割合は、分散性が良く、均一に無機系微粒子を分散できる観点から、無機系微粒子100質量部に対して20～2000質量部の範囲が好ましく、特に60～1000質量部の範囲が好ましい。

本発明の液組成物は、前記の成分以外に、分散時に粘度を下げ、分散性を良くする目的で、有機溶剤等を含んでいてもよい。有機溶剤としては、トルエン、キシレン、高沸点石油炭化水素、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなどの炭化水素系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ブチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジグリムなどのエーテル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシプロピルアセテートなどのエステル系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イブチルアルコール、t-ブチルアルコール、アミルアルコール、n-ヘキシルアルコ

ール、*n*-ヘプチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサール、ベンジルアルコール、*p*-*t*-ブチルベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルキレングリコールのモノエーテル系溶剤の他、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、等が挙げられる。これらは本発明の液組成物または膜組成物の用途により適宜選択され、またこれらは単独または2種以上を混合して適宜使用することができる。

本発明の分散液組成物の製造は、無機系微粒子、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルおよび可塑剤、ならびにその他必要に応じて配合される成分、例えば、有機溶剤を、ロールミル、ボールミル、サンドグラウンドミル、ペイントシェーカー、ニーダー、ディゾルバー、超音波分散機などを、適宜用いて分散することで製造できる。

分散は、無機系微粒子の粒度分布、無機系微粒子、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルおよび可塑剤の配合割合、使用する分散装置などに応じて適宜調整される。

本発明の液組成物は、その製造に当り、可塑剤の量を適宜調整することにより、そのまま合せガラスの製造に供し得る濃度のものとすることもできるし、また濃厚物の形態で保管、運搬し、使用者において可塑剤または溶剤で薄めて適当な濃度に調整して使用することもできる。

本発明の液組成物は、車両用合せガラスの中間膜を形成するための無機系微粒子分散組成物として好適であり、ヘイズ値が小さく、透明で熱線遮蔽性に優れる中間膜を形成することができる。また、車両用合せガラスの中間膜用の材料だけではなく、無機系微粒子の分散性に優れるため、車両用または建築用窓ガラスに使用される熱線遮蔽フィルム等の用途にも適用可能である。

本発明の液組成物に、中間膜の主構成樹脂、さらに必要に応じて、可塑剤、他の添加剤等を配合して、合せガラスの中間膜用組成物とすることができる。

中間膜の主構成樹脂としては、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂等が挙げられる。

さらに他の添加剤としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、接着力調整剤、着色剤等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名:チヌビンP)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名:チヌビン320)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名:チヌビン326)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名:チヌビン328)等のベンゾトリアゾール系が挙げられる。また、上記光安定剤としては、ヒンダードアミン系のものとして、例えば、旭電化社製、商品名:アデカスタブLA-57などが挙げられる。

上記酸化防止剤としては、フェノール系のものとして、例えば、住友化学社製、商品名:スミライザーBHT、チバガイギー社製、商品名:イルガノックス1010等が挙げられる。

上記接着力調整剤としては、例えば、カルボン酸の金属塩、すなわち、オクチル酸、ヘキシル酸、酪酸、蟻酸等のカリウム塩などが挙げられる。

上記のように得られる中間膜用組成物と中間膜の主構成樹脂とを用いて、ヘイズ値が小さく、透明で熱線遮蔽性に優れる合せガラス用中間膜が得られる。すなわち、中間膜用組成物に、中間膜の主構成樹脂と必要に応じて添加される添加剤とを混練し、膜状に形成して、中間膜が得られる。

この場合、中間膜の主構成樹脂、無機系微粒子、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルおよび可塑剤の総質量100質量部に対し、無機系微粒子0.01~

10質量部および水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステル0.0001～5質量部含まれていることは好ましい。

ところで、分散性の向上の観点から、中間膜に必要な可塑剤に対して少ない量の可塑剤を用いて無機系微粒子を分散した分散液組成物を作製した後に、中間膜用組成物を作製することがある。こうした場合、中間膜を形成する場合には、分散液組成物にさらに可塑剤を加えた後に、中間膜を形成する。

そこで、合せガラス用中間膜は、可塑剤30質量部に対し、無機系微粒子0.01～10質量部および水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステル0.0001～5質量部含まれてなる中間膜形成用樹脂材料から形成されていることが好ましい。

上記好ましい配合割合により作製された中間膜を用いることによって、次のような効果がある。すなわち、こうして作製された中間膜を複数枚のガラス板間に介在させて、複数枚のガラス板が中間膜を介して積層された合せガラスを作製する。こうして、車両用窓ガラスに適した、小さなヘイズ値であり、所望の熱線遮蔽性に優れかつ電波透過性能を有する合せガラスが得られる。

《実施例》

以下、本発明の実施例および比較例によって、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

(例1)

I TO微粒子 ($\text{Sn} : \text{In} = 1 : 9$) 1200g、ポリグリセリンリシノール酸エステル (阪本薬品工業 (株) 製、SYグリスター) 240g、および可塑剤 2560gを、シンマルエンタープライゼス製ビーズミルECM-P I L O Tに投入し、7時間処理して、I TO微粒子分散液を製造した。この例は、I TO微粒子100質量部に対し、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルが20質量部である例である。

(例2)

I TO微粒子およびポリグリセリンリシノール酸エステルの使用量を、それぞれ2000gおよび200gとした以外は、例1と同様にしてI TO微粒子分散

液を製造した。この例は、ITO微粒子100質量部に対し、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルが10質量部である例である。

(例3)

ポリグリセリンリシノール酸エステル(阪本薬品工業(株)製、SYグリスター)をポリグリセリン脂肪酸エステル(味の素(株)製、アジスパー)に代えた以外は、例1と同様にしてITO微粒子分散液を製造した。

(例4)

ポリグリセリンリシノール酸エステル(阪本薬品工業(株)製、SYグリスター)をポリグリセリン脂肪酸エステル(味の素(株)製、アジスパー)に代えた以外は、例2と同様にしてITO微粒子分散液を製造した。

(例5)

ポリグリセリンリシノール酸エステルおよび可塑剤の使用量を、それぞれ6gおよび2794gとした以外は、例1と同様にしてITO微粒子分散液を製造した。この例は、ITO微粒子100質量部に対し、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルが0.5質量部の例である。

(例6)

ポリグリセリンリシノール酸エステルおよび可塑剤の使用量を、それぞれ700gおよび2100gとした以外は、例1と同様にしてITO微粒子分散液を製造した。この例は、ITO微粒子100質量部に対し、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルが58質量部である例である。

(例7～9)

ポリグリセリンリシノール酸エステルの代わりに、ポリグリセリンのモノステアリン酸エステル(例7)、ポリグリセリンのn-ヒドロキシステアリン酸エステル(例8)、またはポリグリセリンのオレイン酸エステル(例9)を用いた以外は、例1と同様にしてITO微粒子分散液を製造した。

(評価)

例1～9で得られたITO微粒子分散液について、それぞれ粒度分布、可視光

透過率およびヘイズ値を測定し、さらに、合せガラスのヘイズ値を測定した。結果を表 1 に示す。表中、A は粒度分布（粒子径 40 nm 以上の粒子の割合：％）、B は粒度分布（粒子径 70 nm 以上の粒子の割合：％）、C は分散液の全光線透過率（％）、D は分散液のヘイズ値、E は合せガラスのヘイズ値、の測定結果である。なお表中の備考にある「凝集」は、分散液中の ITO 微粒子が、明らかに分散液の透明性を損なうほど粒子径が大きくなるように凝集したことを示す。

粒度分布は、粒度分布測定装置（堀場製作所製、LB-500）により、粒子径 40 nm 以上および 70 nm 以上の粒子の割合を測定した。具体的には、LB-500 の使用書に記載された標準使用方法にて、同じ分散液について 100 回のデータ取り込み解析を行った。なお、データ取り込み 1 回につき、50 回の反復演算を行った。

分散液の可視光域での全光線透過率およびヘイズ値は、分散液中の ITO 微粒子濃度を 10％とし、2 枚のガラス板間に液の厚みが約 0.1 mm となるように挟んだもので評価した。

ヘイズ値は、ヘイズメータにより測定した。

（合せガラスの例）

例 1、3 で得られた分散液 5 g、ポリビニルブチラール樹脂 500 g および可塑剤としてさらに、195 g を配合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を溶融混練した後に、プレス成形機にて膜状に成形し、合せガラス用中間膜を得た。同様に、例 2、4 で得られた分散液 3 g、ポリビニルブチラール樹脂 500 g および可塑剤としてさらに、197 g を配合して調製した樹脂組成物から、合せガラス用中間膜を得た。また同様に、例 6 で得られた分散液 5 g、ポリビニルブチラール樹脂 500 g および可塑剤としてさらに、195 g を配合して調製した樹脂組成物から、合せガラス用中間膜を得た。

こうして得られたそれぞれの中間膜を、厚さ 2 mm の 2 枚のガラス板間に介在させ、予備圧着後にオートクレーブ内で本圧着し、各例に係る合せガラスを得た。

次に、ヘイズメータによって、合せガラスのヘイズ値を測定した。

(表 1)

| | A | B | C | D | E | 備考 |
|-----|--------|--------|--------|--------|------|----|
| 例 1 | 7. 5 | 0. 7 | 7 4. 0 | 0. 9 | 0. 2 | |
| 例 2 | 7. 9 | 2. 4 | 7 3. 5 | 0. 9 | 0. 2 | |
| 例 3 | 7. 8 | 0. 7 | 7 5. 0 | 0. 8 | 0. 2 | |
| 例 4 | 8. 6 | 3. 5 | 7 4. 5 | 0. 9 | 0. 3 | |
| 例 5 | — | — | — | — | — | 凝集 |
| 例 6 | 2 3. 2 | 1 4. 0 | 6 3. 7 | 1 0. 3 | 3. 7 | |
| 例 7 | — | — | — | — | — | 凝集 |
| 例 8 | — | — | — | — | — | 凝集 |
| 例 9 | — | — | — | — | — | 凝集 |

産業上の利用可能性

本発明の液組成物は、無機系微粒子が均一に分散しているため、各種樹脂成形体に配合して、無機系微粒子が均一に分散した透明性に優れる樹脂成形体を得ることができる。より具体的な例として、車両用合せガラスの中間膜に用いて、ヘイズ値が小さく、透明で熱線遮蔽性に優れる中間膜を形成することができる。

また、本発明の中間膜用組成物は、ヘイズ値が小さく、透明で熱線遮蔽性に優れる車両用合せガラスを得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 無機系微粒子、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルおよび可塑剤を含む組成物であって、無機系微粒子100質量部に対して、該不飽和脂肪酸のエステルを1～50質量部含む無機系微粒子分散液組成物。

2. 無機系微粒子分散液中における前記無機系微粒子が、粒子径40nm以上の粒子の含有率が10%以下であるものである請求項1に記載の無機系微粒子分散液組成物。

3. 前記無機系微粒子が、スズ含有酸化インジウム微粒子、アンチモン含有酸化スズ微粒子、スズ含有酸化アルミニウム微粒子、酸化亜鉛微粒子および窒化チタン微粒子から選ばれる少なくとも1種の熱線遮蔽性微粒子である請求項1または2に記載の無機系微粒子分散液組成物。

4. 前記無機系微粒子が、スズ含有酸化インジウム微粒子である請求項1または2に記載の無機系微粒子分散液組成物。

5. 前記不飽和脂肪酸が、リシノール酸である請求項1～4のいずれかに記載の無機系微粒子分散液組成物。

6. 請求項1～5のいずれかに記載の無機系微粒子分散液組成物を含む合せガラスの中間膜用組成物。

7. 請求項6に記載の中間膜用組成物と、ポリビニルブチラール系樹脂またはエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂とを含む中間膜用樹脂材料が膜状に形成された合せガラス用中間膜。

8. ポリビニルブチラール系樹脂またはエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、無機系微粒子、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルおよび可塑剤の総質量100質量部に対し、無機系微粒子0.01～10質量部および水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステル0.0001～5質量部が含まれてなる、請求項7に記載の合せガラス用中間膜。

9. 可塑剤30質量部に対し、無機系微粒子0.01～10質量部および水酸

基を有する不飽和脂肪酸のエステル 0.0001～5 質量部が含まれてなる、請求項 8 に記載の合せガラス用中間膜。

10. 複数枚のガラス板が、請求項 6～9 のいずれかに記載の合せガラス用中間膜を介して積層された、合せガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C03C27/12 C08K3/22 C08K5/00 C08K5/10 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C03C27/12 C08K3/22 C08K5/00 C08K5/10 C08J3/20 C01G15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (SUPER*FINE*PARTICLE*LAMINATED*GLASS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 08-259279, A (Central Glass Co., Ltd.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims 1 to 7, 13 to 15, 18 to 20; Par. Nos. 28 to 34, 45, 46; Par. No. 47, line 5; Par. No. 95, example 12 (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, 63-281837, A (TAKIRON CO., LTD.), 18 November, 1988 (18.11.88), Claims 1; page 2, upper left column, the last line to upper right column, line 9, especially, upper right column, line 3; example 1 (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, 08-337446, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 24 December, 1996 (24.12.96), Claim 1; Par. No. 5 (Family: none) | 1-10 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 March, 2001 (07.03.01)Date of mailing of the international search report
21 March, 2001 (21.03.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office


Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/08819

| | | |
|---|--|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. cl. ⁷ C03C27/12 C08K3/22 C08K5/00 C08K5/10 C08J3/20 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. cl. ⁷ C03C27/12 C08K3/22 C08K5/00 C08K5/10 C08J3/20 C01G15/00 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-2001 日本国登録実用新案公報 1994-2001 日本国実用新案登録公報 1996-2001 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI (SUPER*FINE*PARTICLE*LAMINATED*GLASS) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | J P、08-259279、A (セントラル硝子株式会社) 8.10月.1996 (08.10.96) 請求項1-7、13-15、18-20 段落28-34、45、46、段落47の5行目、段落95 実施例12 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | J P、63-281837、A (タキロン株式会社) 18.11月.1988 (18.11.88) 請求項1、2ページ左上欄末行-右上欄9行目、特に右上欄3行目、実施例1 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | J P、08-337446、A (積水化学工業株式会社) 24.12月.1996 (24.12.96) 請求項1、段落5 (ファミリーなし) | 1-10 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 07.03.01 | 国際調査報告の発送日 21.03.01 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木紀子 電話番号 03-3581-1101 内線 3463  | |